

塩化ニオブ (V) からの窒化ニオブ粉末の合成に 及ぼす還元金属の影響

森 利之・池田 勉・津田尚徳・飯田武揚・三田村 孝

(埼玉大学 工学部 応用化学科)

窒素ガス流通下 (150~200 ml/min), 200°~1100°C の温度範囲で化学量論比の塩化ニオブ (V) と還元金属としての Al, Zn 及び Mg 粉末とから窒化ニオブ粉末を合成し, 還元金属の効果を調べた。

NbCl₅-Al-N₂ 系では NbN は 500°C 以上で生成した。1100°C, 1 h 反応で得られた生成物の窒化率は N/Nb=0.88 と比較的高いものであった。NbCl₅-Zn-N₂ 系では 400°~500°C で Nb-Zn 合金相が生成した。窒化物生成はそのためやや高温の 700°C 以上で認められた。Zn を用いた反応では 900°C, 1 h 反応において N/Nb=0.63 であり, より高温の反応でもこれ以上の窒化率は得られなかった。NbCl₅-Mg-N₂ 系では 500°C 以上で窒化物は生成した。トレースの酸素によって生成した MgO は 1 規定塩酸で洗浄することにより除去された。1100°C, 1 h 反応で得られた生成物の窒化率は N/Nb=0.91 であり, 4 h 反応では N/Nb 比=0.94 という最高値に達した。以上のことから 3 種の還元金属の中で Mg を用いることが最も高い窒化率を有する微粉末 NbN (0.2~0.3 μm) を得るうえで適していることが分かった。

(1985年2月14日受付)

Effect of Reducing Metals on Preparation of Niobium Nitride Powder from Niobium Chloride (V)

Toshiyuki MORI, Tsutomu IKEDA, Hisanori TSUDA,
Takeaki IIDA and Takashi MITAMURA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University)
255, Shimo-Ohkubo, Urawa-shi 338

A NbN powder has been prepared from NbCl₅ and a stoichiometric amount of a reducing metal at the temperature ranging 200°C to 1100°C in a nitrogen stream (150-200 ml/min). The influences of Al, Zn and Mg metals on nitridation of NbCl₅ were examined. In the NbCl₅-Al-N₂ system, NbN was formed above 500°C. After heating the powder mixture at 1100°C for 1 h, the N/Nb ratio in the product was 0.88. The ratio was slightly higher than the theoretical value. On the other hand, in the NbCl₅-Zn-N₂ system, formation of NbZn₃ alloy was observed from 400°C to 500°C, and NbN was formed above 700°C. After heating the powder mixture at 900°C for 1 h, the N/Nb ratio in the product was 0.63, but the N/Nb ratio decreased above 900°C. In the NbCl₅-Mg-N₂ system, NbN was formed above 500°C, and MgO formed from oxygen, which was present in trace amounts, was removed by washing the product with 1N HCl solution. The particle size of NbN powder ranged from 0.1 to 0.3 μm. After heating the powder mixture at 1100°C for 1 h, the N/Nb ratio in the product was 0.91. When heated at 1100°C for 4 h, the N/Nb ratio in the product was 0.94, which was the highest value among the three reducing agents. The above results indicated that Mg was the most effective reducing agent.

[Received February 14, 1985]

Key-words : Preparation, NbN powder, NbCl₅, Halogenide process, Reducing agent, NbCl₅-Al-N₂ system, NbCl₅-Zn-N₂ system, NbCl₅-Mg-N₂ system

1. 緒言

窒化ニオブ (以下 NbN とする) は広い組成範囲をとる非化学量論性を示し, 結晶構造の違いにより α , β , γ , δ , δ' 及び ϵ 各相の存在が確認されている. Brauer ら¹⁾ により示されたニオブ-窒素系の状態図を図 1 に示す. 図 1 の (a) は Brauer らの初期の研究により発表された状態図であり, 後に Brauer 自身により図 1(b) のように修正が加えられている. NbN は高融点 (2204°C), 高硬度 (2400 kg/mm²) で高温構造材料, 超硬工具材料, 硬化材等として利用されており, また炭化ニオブとの固溶体は IV 族, V 族の炭化物や窒化物の中でも高い臨界温度 ($T_c=17.8$ K) を有するので有望な超伝導材料として研究が進められている²⁾. NbN 粉末の調製法としては, Duwez ら³⁾ が高周波炉を用いて Nb 金属と N₂ 又は NH₃ との反応により 1200°C で合成し, Aschermann⁴⁾ らは高真空下で Nb チップを加熱しておき, 1200°~1250°C になった時点で精製窒素ガスと反応させることにより NbN を得ている. 出発原料に塩化ニオブ (V) (以下 NbCl₅ とする) を用いた気相からの NbN の析出では Pollard ら⁵⁾ はタングステンフィラメント上, 1350°C において H₂ と N₂ の存在下での NbCl₅ の熱分解による NbN 粉末合成を行った. 著者らは, これまで還元金属存在下でのハロゲン化合物による種々の遷移金属窒化物 (UN⁶⁾, TiN^{7,8)}, CrN⁹⁾, ZrN¹⁰⁾ 粉末の合成について報告してきた. 本研究では NbCl₅ からの NbN 粉末の合成を試み, その生成条件を検討した. また還元金属にアルミニウム, 亜鉛及びマグネシウム (以下 Al, Zn, Mg とする) 粉末を用いて比較検討した. 図 2 に 300~

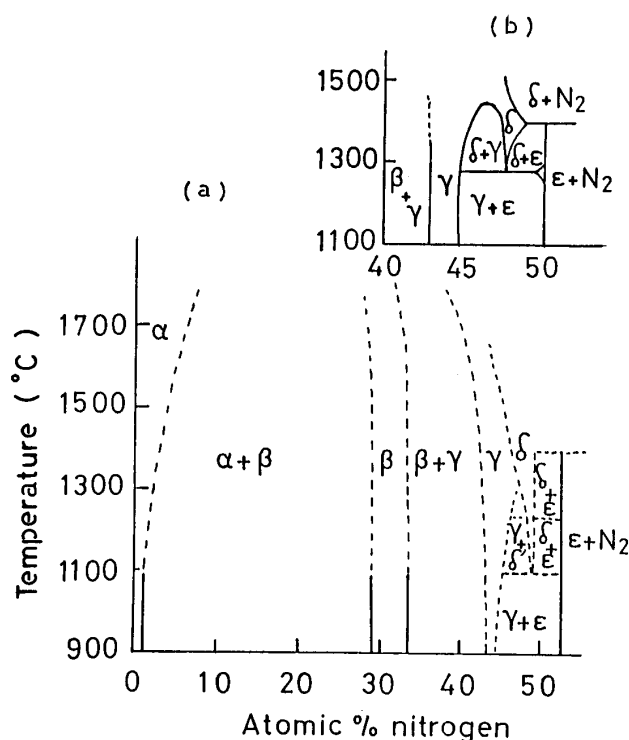


Fig. 1. Phase diagram for niobium-nitrogen system.

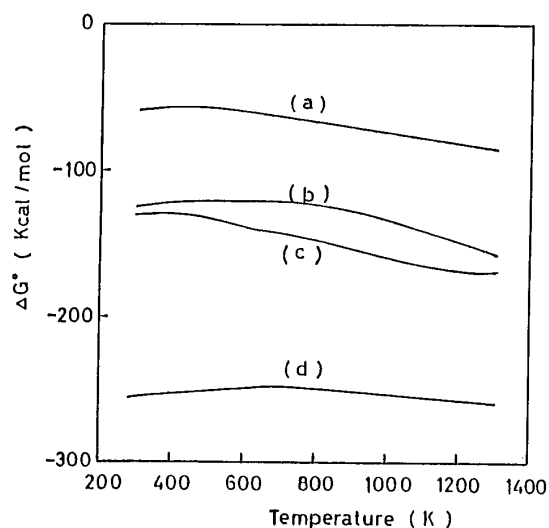


Fig. 2. Free energy change of formation for NbN from NbCl₅ in the presence of metals.

(a) $\text{Nb} + 1/2 \text{N}_2 \rightarrow \text{NbN}$, (b) $\text{NbCl}_5 + 5/2 \text{Zn} + 1/2 \text{N}_2 \rightarrow \text{NbN} + 5/2 \text{ZnCl}_2$, (c) $\text{NbCl}_5 + 5/3 \text{Al} + 1/2 \text{N}_2 \rightarrow \text{NbN} + 5/3 \text{AlCl}_3$, (d) $\text{NbCl}_5 + 5/2 \text{Mg} + 1/2 \text{N}_2 \rightarrow \text{NbN} + 5/2 \text{MgCl}_2$

1300 K の温度範囲で還元金属 (Al, Zn 及び Mg) 存在下での NbCl₅ からの NbN の生成反応についての標準自由エネルギー変化 (ΔG°)¹¹⁾ を示す. これによると, いずれの系も反応は自発的に進行し, 還元力は Mg が最も大きく, 次いで Al, Zn の順となることが分かる.

2. 実験方法

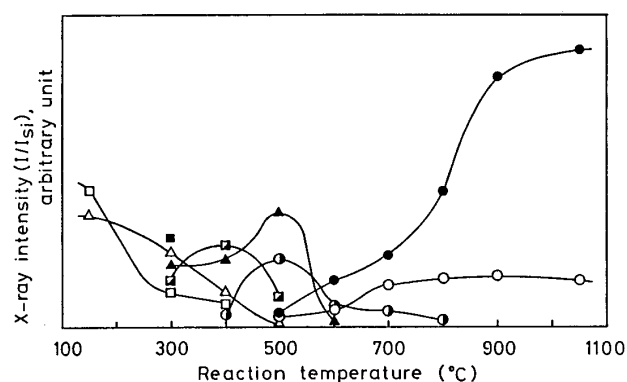
試料は市販の NbCl₅ (高純度化学研究所製, 99.9%) と還元金属粉末 (福田金属箔粉工業製 Al: スタンプ法, 99.9% Zn: 噴霧法, 99.8% Mg: 粉砕法, 99% 以上) を用い, いずれも粒度を 200 メッシュ以下にそろえ, 十分に窒素ガス置換したグローブボックス内で混合し, 出発試料とした. 試料混合比は図 2 に示した反応式に従い, モル比は NbCl₅:Al=3:5, NbCl₅:Zn=2:5, NbCl₅:Mg=2:5 とした. あらかじめグローブボックス内で出発試料 0.5 g を反応ボート (石英製, 10×13×65 mm, 厚さ 1 mm) にゆるく充てんした. Mg を用いる場合は反応が激しいため, 内容物が飛散ないように穴をあけた石英製のふた (石英製, 10×65×1 mm, 穴の径 3 mmφ, 2 か所) をゆるくかぶせた. これを透明石英製反応管 (内径 30 mmφ, 長さ 450 mm) 内に装てんし, 合成装置に接続した. 反応系の排気及び精製窒素ガスの置換を数回繰り返した後, 反応及び副生物の除去のために常圧で窒素ガスを流通させた. 窒素ガスの精製は, 脱酸素用の活性化銅管 (160°C に加熱), 乾燥用の塩化カルシウム管及びゼオライト管を用い, ガス流量は 150~200 ml/min とした. この状態で所定温度の電気炉 (カンタル線抵抗加熱型管状炉, 内径 35 mmφ, 炉長 300 mm) を移動させ, 反応を開始した. 所定時間経過後, 電気炉を戻してから,

反応管を室温まで水で急冷して反応を終了した¹⁰⁾。反応後の試料重量はボートごと生成物をひょう量して反応前後の重量差から求めた。各条件で得られた生成物については粉末X線回折試験(理学電機製 DS 型 X線回折装置)による同定及び定量, 格子定数及び結晶子径の測定, 走査型電子顕微鏡(島津製作所製 EMX-SM)による表面観察を行った。X線回折による測定では, NbCl₅-Al-N₂系, NbCl₅-Zn-N₂系, 及び NbCl₅-Mg-N₂系の生成物の定量, 並びに格子定数, 結晶子径の測定には Si (純度 99.9%) を用い, いずれも内部標準法により行った。生成した NbN の結晶子径は Sherrer の式¹²⁾を用いて計算した。NbN の窒化率は蛍光 X線分析(理学電機製の DS 型蛍光 X線分析装置)により Nb 量を, 化学分析により試料中の窒素量を求め, これを N/Nb 比として求めた。Nb の定量は, まず塩酸処理(1 N HCl による洗浄の後水洗し, アルコールで乾燥した)を施した生成物 50 mg を精ひょうし, 白金のつぼに入れる。これを酸素気流中, 1000°C, 20 min 酸化させ, (1+1)H₂SO₄ 9 ml, HF 3 ml を加え砂浴中加熱溶解した後蒸留水で 100 ml とし, 蛍光 X線分析で Nb を定量した¹³⁾。また, 窒素量は, 試料を自作の窒素定量用蒸留装置で熔融アルカリ分解し, 発生したアンモニアをホウ酸(H₃BO₃, 和光純薬工業製, 特級)水溶液に吸収させ, 容量分析した¹⁴⁾。試料の 0.12 g を精ひょうし, あらかじめ 300°C で加熱乾燥しておいた NaOH (和光純薬工業製, 特級) 4 g と希釈剤の SiO₂ (和光純薬工業製, 特級) 1.2 g とともにニッケルるつぼ中で 400°C, 1 h 加熱した。生成した NH₃ を水蒸気流で 1.0% H₃BO₃ 水溶液に誘導して吸収させた。指示薬にはメチルレッド(和光純薬工業製, 特級)を用い, 0.25 N H₂SO₄ で滴定した。

3. 実験結果及び考察

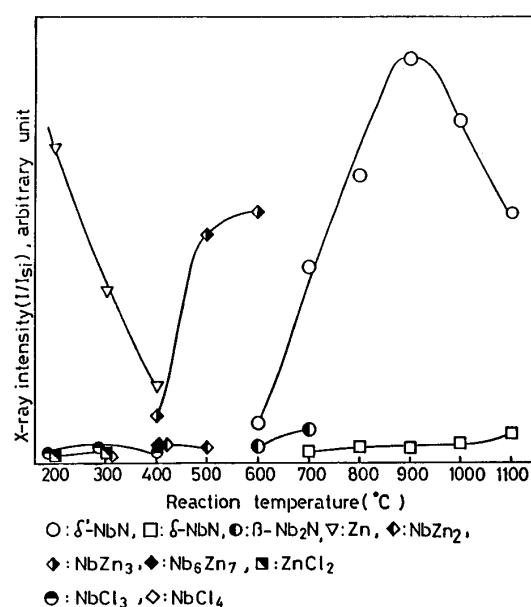
3.1 NbN 粉末の合成に及ぼす Al, Zn の影響

これまで, 窒化物合成には還元金属として Al 粉末が用いられていた。その理由は, 副生成物の塩化アルミニウム(Ⅲ)(以下 AlCl₃ とする)が比較的低温(182.7°C)で昇華するために生成物から容易に除去されるためである。荒川ら¹⁵⁾は塩化ニオブ(V)からの炭化ニオブの合成に際し, 新たに還元金属として Zn を用いて, NbC 単相を得ている。そこで本研究においてもまず, Al と Zn を用いて NbN 粉末の合成を試みることとした。図 3 に NbCl₅-Al-N₂系, 1 h 反応の生成物を X線回折試験で定量した結果を示す。300°C では NbCl₄, NbCl₃ 及び Nb が確認され, 400°C では極めて微量ながら β-Nb₂N (N/Nb=0.5) が確認され, 500°C で更に窒化率の高い生成物である δ-NbN (N/Nb=0.88~0.91) と δ'-NbN (N/Nb=0.95) が生成し, 温度の上昇に伴い δ' 相の生成する割合は増大した。図 4 には NbCl₅-Zn-N₂系, 1



●: δ'-NbN, ○: δ-NbN, ◐: β-Nb₂N, ▲: Nb, ■: NbCl₄, ▣: NbCl₃, □: NbCl₅, △: Al

Fig. 3. Change in relative intensity of X-ray diffraction lines for the products obtained by heating the powder mixture of NbCl₅ and Al (3:5, molar ratio) in N₂ stream. Holding time: 1 h



○: δ'-NbN, □: δ-NbN, ◐: β-Nb₂N, ▽: Zn, ◆: NbZn₂, ◇: NbZn₃, ◆: Nb₆Zn₇, ▣: ZnCl₂, ●: NbCl₃, ◐: NbCl₄

Fig. 4. Change in relative intensity of X-ray diffraction lines for the products obtained by heating the powder mixture of NbCl₅ and Zn (2:5, molar ratio) in N₂ stream. Holding time: 1 h

h 反応の反応生成物を X線回折試験で定量した結果を示す。Zn 還元では, Al 還元同様 300°C では NbCl₄ と NbCl₃ が確認されたものの, 500°C 及び 600°C では低級塩化物に代わって Nb-Zn 合金相(主に NbZn₃)が生成し, 600°C ではそのほとんどすべてが合金相となった。NbN の生成は 600°C より開始し, 900°C で X線回折強度が最も大きくなっており, 900°C 以上の反応では窒化物の生成は抑制される傾向が見られた。次に, 得られた生成物の窒化率を調べた結果を示す。窒化率は X線回折試験により NbN の生成に最も適すると思われる反応温度で調べた。NbCl₅-Al-N₂系では図 3 から明らかなように 1100°C 付近において NbN が著しく生成している

Table 1. N/Nb ratio of NbN.

System	Holding time (h)	Reaction temperature (°C)	N/Nb ratio
NbCl ₅ -Al-N ₂	1	1100	0.88
NbCl ₅ -Zn-N ₂	1	900	0.63

ことから1100°Cでの窒化率を求めた。また、NbCl₅-Zn-N₂系では図4でみられるように900°C付近がNbN生成に適していると思われることから、この温度における窒化率を求めた。結果を表1に示す。これより、還元金属としてAlを用いた方がZnを用いるよりもはるかに窒化率が高いことが分かる。還元金属としてAlを用いた場合のN/Nb比=0.88は、X線回折試験の結果、同定された生成物の δ' -NbNがN/Nb比=0.95であることから、比較的高い窒化率を有するNbN粉末の合成が可能であることが分かった。更に反応時間を4hとしても窒化は進まず窒化率はN/Nb比=0.87となった。また、Znを用いた場合のN/Nb比は、1100°CではN/Nb比=0.63、1000°CではN/Nb比=0.50、1100°CではN/Nb比=0.48となり反応温度の上昇に伴い低下した。この傾向はX線回折の結果とも一致していた。更に反応時間を4hとしてもN/Nb比=0.62となり窒化は進行しなかった。一方、N₂ガスの代わりにArガスを流してZnによる還元反応のみを行わせたところ、X線回折による定量的結果、同じく1000°C付近からNbの生成する割合が減少へ転じた。このことからハロゲン化物法を用いた場合には、1000°C以上の高温ではZnの還元力は十分に発揮されず窒化率の高いNbNを合成することは難しいと思われる。

3.2 NbN粉末の合成に及ぼすMgの影響

図5にNbCl₅-Mg-N₂系、1h反応の生成物をX線回折試験で定量した結果を示す。200°C及び300°Cにお

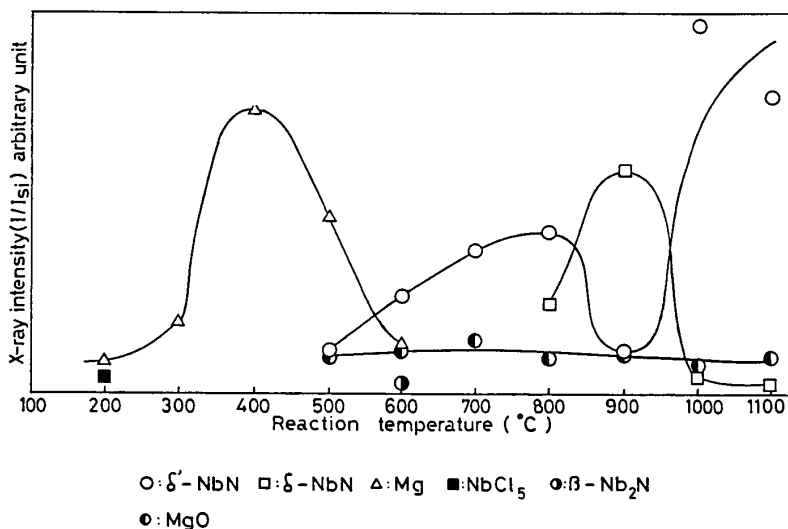


Fig. 5. Change in relative intensity of X-ray diffraction lines for the products obtained by heating the powder mixture of NbCl₅ and Mg (2 : 5, molar ratio) in N₂ stream. Holding time : 1 h

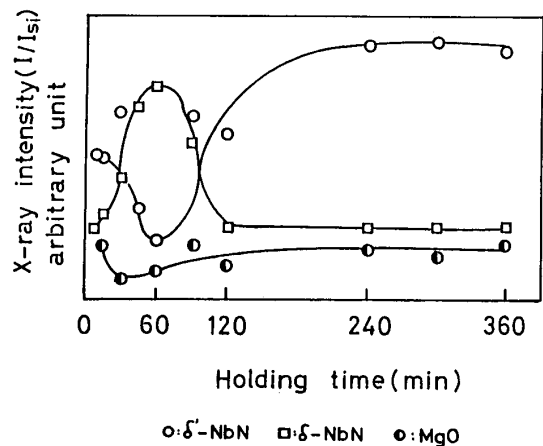


Fig. 6. Change in relative intensity of X-ray diffraction lines for the products obtained by heating the powder mixture of NbCl₅ and Mg (2 : 5, molar ratio) in N₂ stream. Reaction temperature : 900°C

いてMgのX線回折による定量値が低い理由は、反応がこの温度では開始せず、あまり結晶性のよくないNbCl₅が未反応のまま残っていることからMgの相対強度が低下したと思われる。NbNの生成は500°Cにおいて確認され、 δ' -NbN (N/Nb=0.95)であることが分かった。還元金属としてMgを用いた場合には先に示したAl、Znの場合と異なり、低級塩化物(NbCl₃、NbCl₄)やNb-Mg合金相は確認されなかった。これは、池田らが報告したZrO₂のMg還元による超微粉体ZrNの合成¹⁶⁾にも見られるように、Mgの有する極めて大きな還元力のために、急速に窒化が進行した結果であると思われる。800°Cより δ -NbN (N/Nb=0.88~0.91)のX線回折ピークが現れ、これは900°Cで δ' -NbNより大きなピーク強度となっていた。900°Cでの δ -NbNの急激な生成も1000°C及び1100°Cのより高温の反応では認められず、 δ -NbNより窒化率の高い δ' -NbNの生成が優先していた。900°Cにおけるこの δ 相と δ' 相の関係を確かめる目的で、900°CにおけるNbCl₅-Mg-N₂系の保持時間による影響を調べた。保持時間は、5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 240 min, 及び360 minである。その結果を図6に示す。この図から分かるように、900°Cでは δ 相の生成に伴い δ' 相の生成は抑制されており、この傾向は保持時間1hにおいて最も顕著に現れる。しかし保持時間の増加に伴い、 δ 相は次第に減少していき再び δ' 相の生成が著しくなっていく様子が示唆される。 δ 相に関して、これまで900°C付近で安定して存在したという報告はない

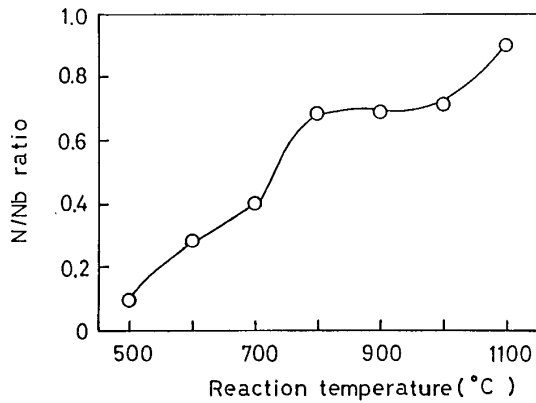


Fig. 7. Relationship between N/Nb ratio and reaction temperature.

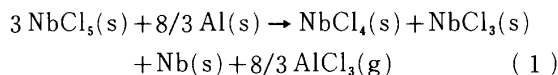
Holding time : 1 h

ため、900°C以上の高温で、1 h以上の長時間反応では安定して存在せず δ' 相の生成が優先するものと思われる。このように還元金属としてMgを用いた場合には反応温度の上昇に伴い δ 相の著しい生成反応がみられた。この δ 相生成が窒化率にどのように影響を与え、最終的に1100°Cでどの程度の窒化率を得ることができるのかを調べた結果を図7に示す。なお分析は生成物を塩酸処理し副生成物であるMgOを除去した後にを行った。窒化物生成が開始する500°Cより高温になるに従い徐々に窒化が進行し1100°CではN/Nb=0.91になった。この窒化率は還元金属としてAlやZnを用いた場合に比して最も高い値となった。また、反応時間を4 hとすると窒化は更に進行し、N/Nb比=0.94という最高値に達した。しかしこの結果からは δ 相の900°Cでの著しい生成は、生成物の窒化率に大きな影響を与えているとは思えない。

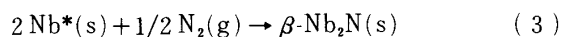
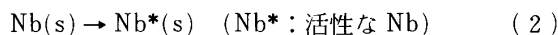
3.3 反応過程の比較

還元剤を用いて窒素ガス流通下、NbCl₅からのNbN粉末の合成の際の反応過程を検討した結果は、以下のようにまとめられる。まずNbCl₅-Al-N₂系では次のような過程で反応が進行するものと思われる。

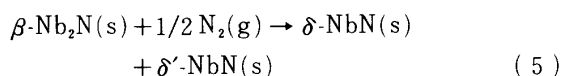
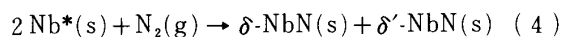
200°C~400°C :



500°C 付近 :



600°C 以上 :

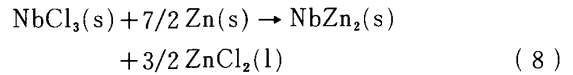
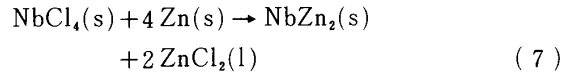
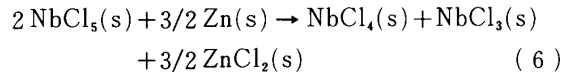


ここで(s)は固体を、(g)は気体を示す。

このように、Al系では比較的低温において低級塩化物への不均化反応を伴ってNbCl₅が還元されていき、600°C以上よりNbNが生成することが明らかとなった。

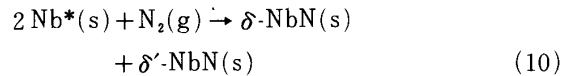
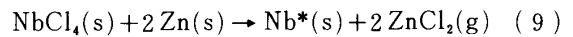
また、1100°C、1 h反応での生成物の窒化率はN/Nb比=0.88であった。次にNbCl₅-Zn-N₂系では以下のように反応が進行すると思われる。

200°C~300°C :



(ZnCl₂の融点: 275°C)

700°C 以上 :



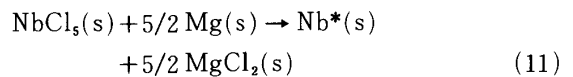
(ZnCl₂の沸点: 732°C)

ここで、(l)は液体を示す。

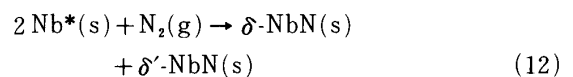
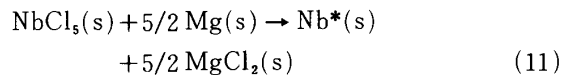
Znは低温領域ではAlと同様、低級塩化物への不均化を生じる。また、ZnCl₂の沸点以下では、合金相を生成していた。NbNは700°C以上より生成したが、Znの還元力は高温では減少し、900°C、1 h反応においてN/Nb比=0.63となり、これ以上窒化が進まなかった。

最後にNbCl₅-Mg-N₂系では反応過程は以下のようになると思われる。

200°C~400°C :



600°C 以上 :



Mgは還元力が強いいため、不均化を抑え窒化反応を優先

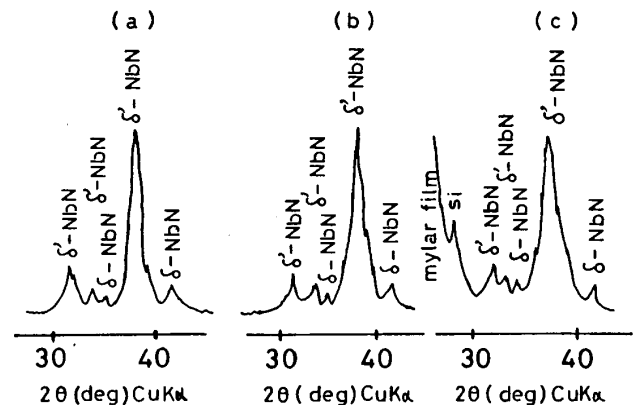


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the products.

(a) NbCl₅ : Al (3 : 5, molar ratio)

(b) NbCl₅ : Zn (2 : 5, molar ratio)

(c) NbCl₅ : Mg (2 : 5, molar ratio)

Reaction temperature : 1100°C, Holding time : 1 h

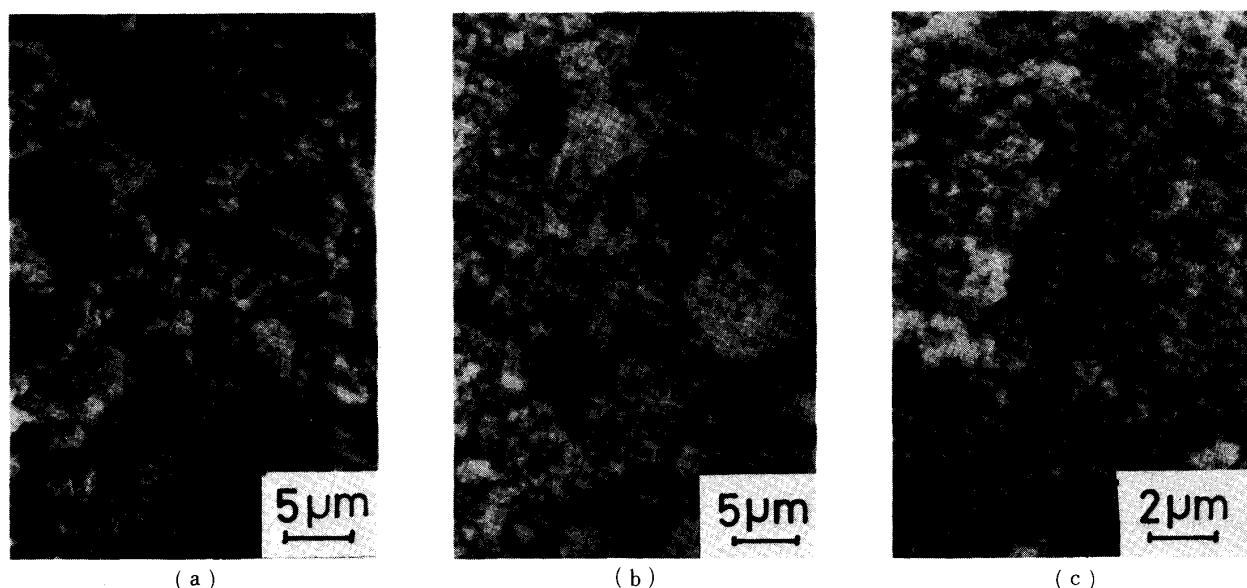


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the products (1100°C, 1 h).
(a) NbCl₅-Al-N₂ system, (b) NbCl₅-Zn-N₂ system, (c) NbCl₅-Mg-N₂ system

させる効果がある。200°~400°CでMgCl₂がX線回折図に現れてこない理由は、MgCl₂の結晶性が悪いためであると考えられる。副生成物のMgOは生成物を洗浄処理することにより、ほぼ完全に除去できた。1100°C, 1h反応において生成物の窒化率はN/Nb比=0.91という高い値を示した。

3.4 反応生成物のキャラクタリゼーション

図8(a), (b), (c)にはそれぞれNbCl₅-Al-N₂系, NbCl₅-Zn-N₂系, NbCl₅-Mg-N₂系について, 1100°C, 1h反応を行い, 得られた生成物のX線回折図の例を示す。この図ではδ相とδ'相の双方が現れている。また, 図9(a), (b), (c)にはそれぞれAl, Zn, Mgを用いて1100°C, 1h反応を行い, 得られた生成物についての走査型電子顕微鏡写真を示す。ただしMg還元系は塩

Table 2. Lattice constant and crystallite size of δ-NbN.

System	Nitridation Temp. Time (°C) (h)	Lattice constant		Crystallite size (Å) (200)
		a(Å)	c(Å)	
NbCl ₅ -Mg-N ₂	900 1	4.376		129
NbCl ₅ -Zn-N ₂	1000 1	4.383		211
NbCl ₅ -Al-N ₂	1000 1	4.404		105

Table 3. Lattice constant and crystallite size of δ'-NbN.

System	Nitridation Temp. Time (°C) (h)	Lattice constant		Crystallite size (Å) (002)
		a(Å)	c(Å)	
NbCl ₅ -Mg-N ₂	1000 1	2.974	5.547	229
NbCl ₅ -Zn-N ₂	1000 1	2.969	5.555	276
NbCl ₅ -Al-N ₂	1000 1	2.956	5.547	138

酸処理したものを用いた。粒径はAl系において約2 μm, Zn, Mg系においては0.2~0.3 μmであり, Al系は凝集性が強いようである。Al, Zn, Mg系の1000°C, 1h反応の生成物の格子定数と結晶子径をδ-NbNとδ'-NbNについてまとめたものをそれぞれ表2, 表3に示す。δ-NbNについてはMg系では900°Cにおいても著しい生成が認められたため, 900°Cにおける値を示してある。

4. 結 言

本研究では, 窒素ガス流通下, 還元金属 (Al, Zn, 及びMg) を用い, 200°~1100°Cの温度範囲でNbCl₅からのNbN粉末の合成を試み, 還元金属の影響を調べた。1h反応の生成物の窒化率はMg系が最も高くN/Nb比=0.91, 次いでAl系のN/Nb比=0.88, Zn系のN/Nb比=0.63の順であった。また, 反応時間を4hとするとMg系は更に窒化が進み, N/Nb比=0.94となった。一方, 4h反応でも, Al系での窒化率はN/Nb比=0.87, Zn系でのそれはN/Nb比=0.62でありほぼ1h反応の値と変わらなかった。また, 生成物の粒径は, Al系が約2 μm, Zn, Mg系においては0.2~0.3 μmであった。神山ら¹⁰⁾はMg, Zn, Alを用いてZrNの合成を試みているがZnではZrNの合成はできず, Mgでは微粒子が得られず, Alが有効であるとしている。本研究の結果は神山らの結果と異なり, 3種の還元金属を比較すると, Mgを用いた場合に最も高い窒化率を有する微粉末のNbNを合成でき, Zn系では微粉末は得られるが, 窒化率が低くなった。Al系では窒化率は高いがMg系には及ばず, また凝集性の強い粒子となることが明らかとなり, 還元金属としてはMgが有効であることが分かった。

文 献

- 1) G. Brauer and R. Esselborn, *Z. anorg. allge. Chem.*, **309**, 151-67 (1961).
- 2) 熊代幸伸, “固体物理”, **17**, 164-68 (1982).
- 3) P. Duwez and F. Odell, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 299 (1950).
- 4) G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi and J. Kramer, *Physik. Z.*, **42**, 349 (1941).
- 5) F.H. Pollard and G.W.A. Fowles, *J. Chem. Soc.*, 2444/5 (1952).
- 6) T. Mitamura, M. Kanno and T. Mukaibo, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**, 60-64 (1968).
- 7) 森 忠芸, 川上 登, 竹之内雅典, 三田村 孝, 電化, **47**, 355-59 (1979).
- 8) 竹之内雅典, 森 忠芸, 飯田武揚, 三田村 孝, 日化, **1979**, 861-68.
- 9) 森 忠芸, 大石佳孝, 川上 登, 三田村 孝, 松田常雄, 電化, **45**, 489-90 (1977).
- 10) 神山美英, 荒川敏彦, 森 忠芸, 飯田武揚, 三田村 孝, 窯協, **92**, 29-34 (1984).
- 11) I. Brain and O. Knake, “Thermochemical Properties of Inorganic Substances”, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1973).
- 12) 日本化学会編, “実験化学講座, 第4巻, 固体物理”, 丸善 (1956) p.244.
- 13) 長島弘三, 田中哲夫, *BUNSEKI KAGAKU*, **29**, 699-702 (1980).
- 14) 一ノ瀬昭雄, 永島久彦, 窯協, **83**, 465 (1975).
- 15) 荒川敏彦, 神山美英, 森 忠芸, 飯田武揚, 三田村 孝, 電化, **50**, 357-58 (1982).
- 16) T. Ikeda, T. Mori, T. Iida and T. Mitamura, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 108-09 (1985).